

(54) POSITIVE TYPE HEAT RESISTANT PHOTSENSITIVE MATERIAL

(11) 60-37550 (A)

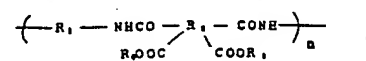
(43) 26.2.1985 (19) JP

(21) Appl. No. 58-146107

(22) 9.8.1983

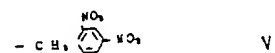
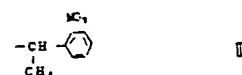
(71) MITSUBISHI DENKI K.K. (72) SHIGERU KUBOTA(3)

(51) Int. Cl. G03C1/72, G03F7/10



**PURPOSE:** To enable fine processing with direct light by using a photosensitive material contg. a specified polymer.

**CONSTITUTION:** A polymer represented by formula I (where  $R_1$  is a bivalent org. group,  $R_2$  is residue of tetracarboxylic dianhydride having at least two C atoms,  $R_3$  is a residue of a benzyl deriv. having nitro groups at the o-positions and it is preferable that  $R_3$  has one of groups represented by formula II ~ V) is used. The polymer is dissolved in an org. solvent, and the resulting soln. is coated on a glass plate or a silicon wafer and precured to form a film having a superior adhesive property. Wehn the film is irradiated with light through a prescribed mask pattern, a relief pattern having sharp edges can be obtd. The material of the relief pattern may be converted into polyimide having superior heat resistance, chemical resistance and electrical properties by heat treatment so as to obtain an excellent relief pattern. A photosensitive material contg. a polymer represented by the formula I can be subjected to fine processing with direct light, and it has superior shelf stability and is widely used in the formation of an insulating film for a magnetic head, etc.





⑩ 特 許 公 報 (B 2)

平1-59571

⑤ Int. Cl. 4

G 03 C 1/72  
C 08 G 73/12

// G 03 C 1/71

識別記号

3 3 1  
N T E  
N T F  
3 2 1

庁内整理番号

7267-2H  
8830-4 J  
8830-4 J  
7267-2H

② 公告 平成 1 年 (1989) 12 月 18 日

発明の数 1 (全 6 頁)

④ 発明の名称 ポジ型感光性耐熱材料

② 特 願 昭 58-146107

⑤ 公 開 昭 60-37550

② 出 願 昭 58 (1983) 8 月 9 日

④ 昭 60 (1985) 2 月 26 日

⑦ 発 明 者 久 保 田 繁 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 発 明 者 森 脇 紀 元 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 発 明 者 安 藤 虎 彦 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 発 明 者 江 藤 昌 平 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号

⑦ 代 理 人 弁理士 大 岩 増 雄 外 2 名

審 査 官 江 藤 保 子

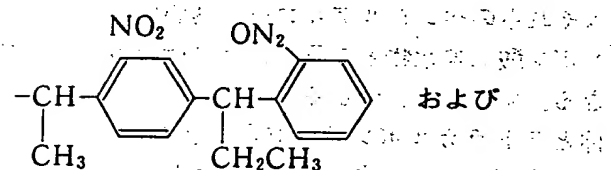
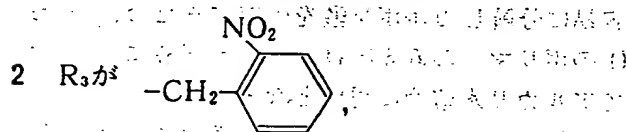
⑥ 参 考 文 献 特 開 昭 59-67536 (J P, A)

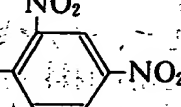
⑦ 特許請求の範囲

1 一般式



(式中 R<sub>1</sub> は 2 価の有機基、R<sub>2</sub> は少なくとも 2 個の炭素原子を含有するテトラカルボン酸二無水物残基、R<sub>3</sub> はオルト位にニトロ基を有するベンジル誘導体残基を示し、n は任意の正の整数を示す。) で示された構造の基本単位を有するポリマーを含有するポジ型感光性耐熱材料。



NO<sub>2</sub>  
-CH<sub>2</sub>--NO<sub>2</sub> の内いずれか一種であ

5 る特許請求の範囲第 1 項記載のポジ型感光性耐熱材料。

発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明は新規なポジ型の感光性耐熱材料に関

10 する。

〔従来技術〕

半導体工業において固体素子の絶縁層やパツシベージョン層として、たとえば酸化ケイ素などの無機材料が広く使用されている。

15 一方、有機材料は無機材料に比較して低応力性、平滑性に優れ、高純度であるなどの性質を保持しており、近年絶縁層やパツシベージョン層として使用する技術が開発され、一部の半導体素子に実用化されている。

20 有機材料を前記用途に用いる場合、ダイボンデ

インクなどの作業工程を経るため、材料に熱安定性が要求され、耐熱性の有機材料を使用する必要がある。そのため、通常、耐熱性に優れたポリイミドが広く検討されている。

ポリイミドを固体素子の絶縁層やパッシベーション層として利用する場合、上下の導体層の導通部や外部リード線との接続のためのスルホール孔など微細加工を施す工程では、一般に、フォトリソグリスを使用するポリイミドの化学エッチング処理が行なわれている。

たとえば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を基板にコーティングし、熱処理を行なつてポリイミドに変換したのち、そのポリイミド膜上にフォトリソグリスのレリーフパターンを形成させ、ヒドラジン系エッチング剤によりポリイミド膜を選択的にエッチングしてレリーフパターンをポリイミドに転写させている。

しかし、上記工程におけるポリイミドのパターン化には、フォトリソグリスの塗布や剥離などの工程が含まれるため、プロセス工程が全体として非常に煩雑となる。また、レリーフパターンをレジストを介して転写するためによる寸法精度の低下が起る。したがつて、微細加工工程の簡略化や高精度化を図るため、直接光で微細加工可能な耐熱材料の開発が望まれていた。

上記目的のための材料として、ポリアミド酸と重クロム酸塩からなる感光性耐熱材料（特公昭49-17374号公報）、ピロメリット酸誘導体から誘導される感光性ポリアミド酸（特開昭49-115541号公報）、ポリアミド酸と不飽和アミンからなる感光性耐熱材料（特開昭54-145794号公報）、ポリアミド酸と不飽和エポキシを反応させてなる感光性耐熱材料（特開昭55-45746号公報）など種々の材料が提案された。しかしながら、上述の感光材料はすべてネガ型である。ネガ型感光材料は、その現像液による露光部の膨潤が起るため、高解像度の微細加工を行なううえで不利となる。また、プロセス工程上、ポジ型の感光材料が必要である場合もあり、ポジ型の感光性耐熱材料が望まれていた。

#### 〔発明の概要〕

この発明は、上記従来のものの欠点を除去するためになされたもので、

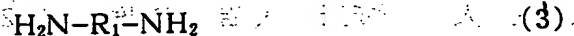
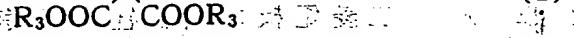
一般式(1)



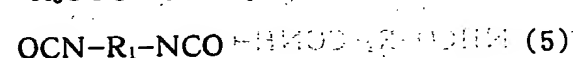
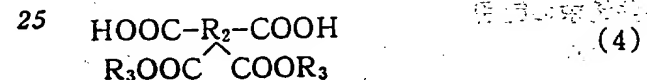
（式中、 $R_1$ は2価の有機基、 $R_2$ は少なくとも2個の炭素原子を含有するテトラカルボン酸二無水物残基、 $R_3$ はオルト位にニトロ基を有するベンジル誘導体残基を示し、 $n$ は任意の正の整数を示す。）で示された構造の基本単位を有するポリマーを含有するものを用いることにより、直接光により微細加工可能なポジ型の感光性耐熱材料を得ることを目的とする。

#### 〔発明の実施例〕

この発明の一般式(1)で示されるポリマーの合成は種々可能であるが、典型的な方法を述べると、一般式(2)で示さ



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は一般式(1)と同様）れるジカルボン酸クロライドと一般式(3)で示されるジアミンとの重縮合により行なう方法、および一般式(4)で示されるジカルボン酸と一般式(5)で示されるジイソシアネー



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は一般式(1)と同様）トとの反応により行なう方法などを挙げることができる。

この発明の一般式(1)のポリマーにおける $R_3$ は、オルト位にニトロ基を有するベンジル誘導体残基であり、エステル係合を通してポリマーに結合されている。このエステル結合部は光照射を受けて容易に分解しカルボン酸を生成するため、一般式(1)のポリマーの露光部はポリアミド酸に変換されてアルカリ水溶液に可溶となる。

上述のオルトニトロベンジル誘導体残基の導入はそれらのベンジルアルコール誘導体とテトラカルボン酸二無水物との反応により行なうことができる。すなわち、かかるベンジルアルコール誘導体とテトラカルボン酸二無水物との反応により、一般式(4)のジカルボン酸が合成され、さらに酸ハ

ロゲン化を行なうことにより一般式(2)のジカルボン酸クロライドが合成される。この発明に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物および1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などをあげることができる。また、ベンジルアルコール誘導体としては、2-ニトロベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチル-2-ニトロベンジルアルコール、 $\alpha$ -エチル-2-ニトロベンジルアルコール、2, 4-ジニトロベンジルアルコールおよび $\alpha$ -メチル-2, 4-ジニトロベンジルアルコールなどをあげることができる。

この発明に用いられる一般式(3)で示されるジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ベンジジン、0-トリジン、P-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 3-ジ(P-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンおよびジアミノフェニルインデンなどを挙げるができる。また、一般式(5)で示されるジイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネート、およびナフタレンジイソシアネートなどを挙げるができる。

この発明の一般式(1)のポリマーは有機溶媒の10~50重量%の濃度の溶液として使用され、その濃度は作業上の条件に合せて任意に選択が可能である。この有機溶媒としては一般式(1)のポリマーに不活性であり、良溶媒であるものならばどのようなものでも使用可能であるが、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルスルホキシドおよびN, N-ジメチルホルムアミドなどは好ましい溶媒である。

この発明のポジ型感光性耐熱材料をガラス板あるいはシリコンウェハー上に回転塗布したのち、60~90°Cでプレキュアして膜を形成することができる。この際、 $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシランおよび4-アミノフェニルトリメトキシシランなどのカップリング剤を処理した基板を用いることにより、さらにすぐれた接着性を与えることができる。

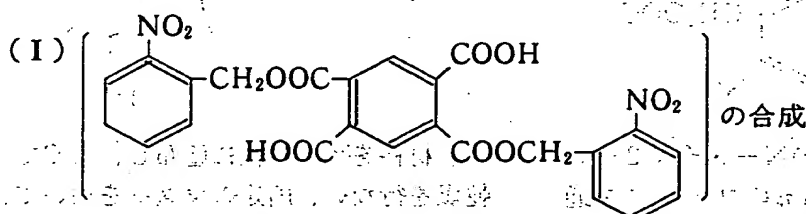
上述の膜上に所定のパターンを有するマスクを装着し、光を照射し、アルカリ水溶液で現像することにより、露光部が洗い出されて端面のシャープなレリーフパターンが得られる。この際、使用される現像液はアルカリ水溶液であればどのようなものでも良く、苛性カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、エタノールアミンおよびN, N-ジメチルエタノールアミンなどの水溶液を例としてあげることができる。

かくして得られたレリーフパターンを有する基板を200~400°Cの熱処理を行なうことにより、耐熱性、熱薬品性、電気的性質に優れたポリイミドに変換することができ、良好なレリーフパターンを有する硬化物が得られる。

以下この発明を実施例によりさらに詳しく説明するがこれによりこの発明を限定しない。

#### 実施例 1

ピロメリット酸ジ(0-ニトロベンジルエステル)



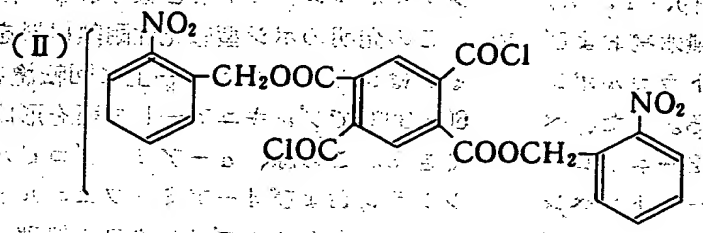
攪拌機、温度計、チツ素導入管、塩化カルシウ

ム管を備えた500mlの4つ口フラスコに0-ニト

7

8

ロベンジルアルコール33.46g (0.22モル)と800gの乾燥したトルエンを加え溶解させた。昇華精製したピロメリット酸二無水物の21.8g (0.1モル)を加えたのち、5時間リフラックスさせた。一昼夜放置したのち、析出した結晶をフィルターで回収し、少量のトルエンで洗浄後、減圧乾燥させて32g (61%の収率)のピロメリット酸誘導体を得た。

(II) 

(I) で得られたピロメリット酸誘導体の20gと150のチオニルクロライド、150gの乾燥トルエンを500mlのナス型フラスコに入れ、N, N-ジメチルホルムアミドを触媒量加えて2時間リフラックスさせた。反応後、透明溶液を室温に冷却することにより白色結晶が14g (70%の収率) 得られた。

赤外吸収スペクトル ( $1790\text{cm}^{-1}$ に酸クロライド、 $1730\text{cm}^{-1}$ にエステル、 $1520\text{cm}^{-1}$ と $1340\text{cm}^{-1}$ にニトロ基)と元素分析により構造を確認した。また融点は $145^\circ\text{C}$ であつた。

(III) ポリマーの合成 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 1g (0.005モル)と無水炭酸ナトリウム0.63g (0.006モル)と蒸留水100mlとアセトン200mlとを1ℓの※

\* 赤外吸収スペクトル ( $3000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 、 $1700\text{cm}^{-1}$ のカルボン酸、 $1730\text{cm}^{-1}$ のエステル、 $1520\text{cm}^{-1}$ 、 $1340\text{cm}^{-1}$ のニトロ基)と酸価および元素分析により構造を確認した。(但し、シス体、トランス体の分離は行なっていない。)

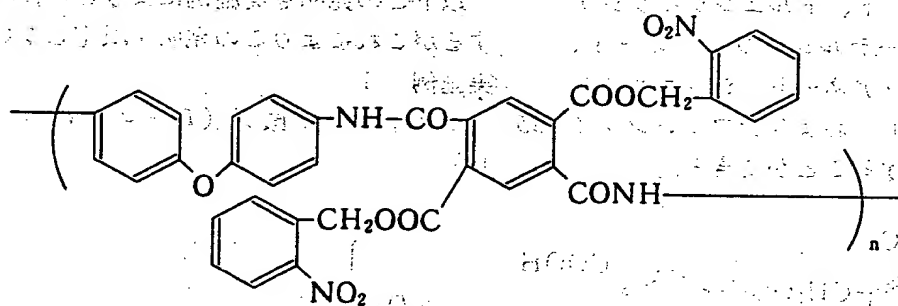
5 ピロメリット酸ジ(4-ニトロベンジルエステル)ジ酸塩化物の合成

\* ビールに加え、均一に混合させたのち氷浴で冷却させた。一方、(II) で得られたピロメリット酸クロライドの2.805g (0.005モル)と乾燥した100gのクロロホルムを均一に溶解させた。

20 高速ミキサーで強く攪拌しながら上述の2溶液を一度に混合し、冷やしながら15分攪拌をつづけた。

反応後、1ℓの水を加え、水流ポンプでアセトンとクロロホルムを留去し、白色の沈殿が得られた。この白色沈殿を蒸留水で十分洗浄して乾燥し、3.4gのポリマーを得た。

25 このポリマーの赤外吸収測定を行なつたところ、 $1720\text{cm}^{-1}$ のエステル結合、 $1650\text{cm}^{-1}$ 、 $1520\text{cm}^{-1}$ にアミド結合が認められ、下記に示された構造であることが判明した。



このポリマーの2gを15gのN-メチル2-ピロリドンに溶解させたのち $1\mu\text{m}$ のフィルタを通し加圧濾過を行なつてこの発明の一実施例のポジ型感光性耐熱材料を得た。

該材料をガラス板に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で30分間加熱乾燥を行ない、所定のマスクを用いて、該材料に紫外線を30秒間照射した(水銀-キセノンランプ500W、距離30cm)。

露光後、N, N-ジメチルエタノールアミンの30%水溶液に1分間浸漬し、蒸留水で充分洗浄し、チツ素气流で強制風乾処理して、良好なレリーフパターンが得られた。

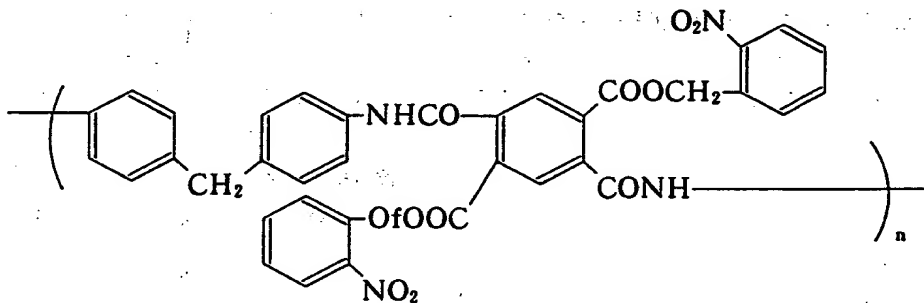
ついで、150°C15分、チツ素中250°C30分、350°C15分の熱処理を行なつてイミド化を行なつたが、パターンの乱れは起らなかった。

#### 実施例 2

攪拌機、温度計、チツ素導入管、塩化カルシウ\*

\*ム管を備えた100mlの4つ口フラスコに、(I)で得たピロメリット酸誘導体の5.24g (0.01モル)と乾燥したN, N-ジメチルアセトアミド45gとを均一に溶解させた。ついでジフェニルメタンジイソシアネートの2.5g (0.01モル)を加え、100°Cで8時間反応を続けた。

反応後室温に冷却して、粘度の上昇したポリマー溶液が得られた。実施例1と同様に赤外吸収測定を行ない、下記の構造であることを確認した。



得られたポジ型感光性耐熱材料をガラス板に塗布し、実施例1と同様の露光、現像処理を行なうことにより、良好なパターンが得られた。ついで、150°C15分、チツ素中250°C30分350°C15分の熱処理を行なつてイミド化を行なつたが、パターンの乱れは起らなかった。

#### 電気的熱的特性試験

実施例1および2で得られた感光性耐熱材料を、アルミ板に塗布し、80°Cで30分乾燥後、N, N-ジメチルアミノエタノール30%水溶液に1分間浸漬し、蒸留水で充分洗浄した。ついで100°C15分、チツ素中250°C30分、350°C15分熱処理を行なつた。

得られた硬化物の電気的性質および熱的性質を測定して表の結果を得た。

表

項 目		実施例 1	実施例 2
電 気 的 性 質	体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$2 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{16}$
	誘電率 (1KHz)	3.1	3.2
	誘電正接 (1KHz)	0.0016	0.0022
熱天秤 5°C/分、 N <sub>2</sub> 中、	初期分解	420°C	410°C
	5%重量減	470°C	460°C

項 目	実施例 1	実施例 2
融点	なし	なし

さらに、実施例1・2で得られたいずれの材料も室温遮光下で3ヶ月間保存した後も安定なパターンニング性を保持しており、保存安定性に優れていた。

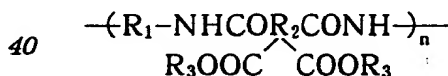
なお、上記説明では一般式(1)で示された構造のみを基本単位とする場合について述べたが、一般式(2)で示される構造の基本単位



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は(1)式と同様)

との共重合体でもまたは一般式(1)で示す基本単位のみからなるポリマーおよび一般式(2)で示す基本単位のみからなるポリマーとの混合体でも所期の目的を達成できる。

以上説明したとおり、この発明は一般式



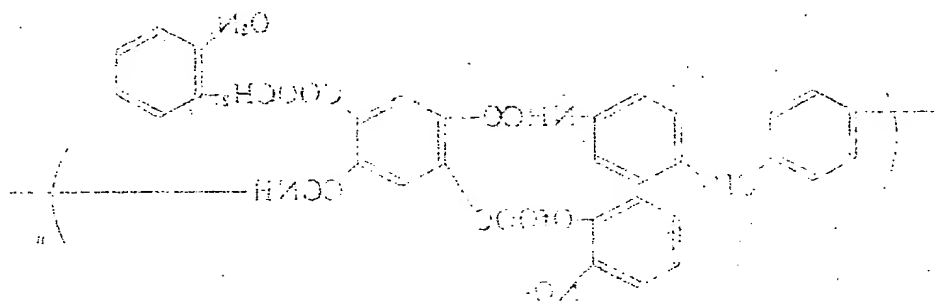
式中、R<sub>1</sub>は2価の有機基、R<sub>2</sub>は少なくとも2個の炭素原子を含有するテトラカルボン酸二無水物残基、R<sub>3</sub>はオルト位にニトロ基を有するベン

11

ジル誘導体残基を示し、 $n$ は任意の正の整数を示す。)で示された構造の基本単位を有するポリマーを含有するものを用いることにより、直接光により微細加工可能であり、室温、遮光下で数ヶ月間安定であるなど保存安定性にも優れたポジ型感

「公も好きな列國があるやうに思ふが、我々の愛する國は、今や世界に於ける唯一の強國である。我々の愛する國は、今や世界に於ける唯一の強國である。我々の愛する國は、今や世界に於ける唯一の強國である。」

光性耐熱材料を得ることができ、例えば半導体などの固体素子の絶縁層やパツジレーション層の材料、磁気ヘッドの絶縁膜、プリント回路の半田レジスト、高耐熱性のフォトリジスト、およびリストオフ材料など広い範囲に適用できる。

[illegible]

1990年	1991年	1992年	1993年
1994年	1995年	1996年	1997年

[illegible][illegible]
$$\text{HOOC} \cdot \text{COOH} \quad \text{-(K)-NHCO-R-CO-NH-} \quad (5)$$

(1995-2000, 1999)

[illegible]

209 1986年1月1日

[illegible]

1. 2015年12月31日，公司总资产为1,000,000,000.00元，净资产为500,000,000.00元，营业收入为1,200,000,000.00元，净利润为100,000,000.00元。